

10/527372
PCT/KR 03/00792
RO/KR 18.04.2003

10 MAR 2005



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0054648
Application Number PATENT-2002-0054648

REC'D 02 MAY 2003	
WIPO	PCT

출원 년 월 일 : 2002년 09월 10일
Date of Application SEP 10, 2002

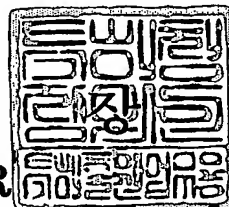
출원인 : 삼성화학페인트주식회사
Applicant(s) SAMSUNG CHEMICAL PAINT CO., LTD.



2002 년 11 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.09.10
【발명의 명칭】	자외선 경화성 광섬유 클래딩용 수지 조성물
【발명의 영문명칭】	UV-CURABLE RESIN COMPOSITION FOR CLADDING LAYER OF OPTICAL FIBER
【출원인】	
【명칭】	삼성화학페인트주식회사
【출원인코드】	1-1995-007278-6
【대리인】	
【성명】	위정호
【대리인코드】	9-1999-000368-8
【포괄위임등록번호】	2000-066831-1
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	2000-066830-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장세리
【성명의 영문표기】	CHANG, Se Lee
【주민등록번호】	740921-2041714
【우편번호】	425-020
【주소】	경기도 안산시 고잔동 주공아파트 614-202
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이대성
【성명의 영문표기】	LEE, Dae Sung
【주민등록번호】	680110-1025734
【우편번호】	435-040
【주소】	경기도 군포시 산본동 1145 세종아파트 649-1004
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

오정현

【성명의 영문표기】

OH, Jung Hyun

【주민등록번호】

710813-1121211

【우편번호】

431-060

【주소】

경기도 안양시 동안구 관양동 현대맨션 6-104

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

위정호 (인) 대리인

장성구 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

10 면 10,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

11 항 461,000 원

【합계】

500,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 (A) 광중합형 아크릴레이트 올리고머, (B) 광중합형 모노머, (C) 광 개시제, 및 (D) 레벨링제·소포제를 포함하는 유리 또는 플라스틱 광섬유 클래딩용 수지 조성물에 관한 것으로, 에스테르 반응을 이용하여 제조된 예비 중합체의 말단에 (메타)아크릴레이트를 도입하여 제조된 상기 광중합형 아크릴레이트 올리고머(A)를 사용함으로써, 점도 증가 폭이 적으며 수지 제조시 회석제의 사용을 절감시킬 수 있고, UV 경화시 경화 수축에 의한 응력을 없애고 광섬유 생산 시 인출 라인에 적용되는 다이스 코팅(dice coating)에 적용시킬 수 있으며, 에스테르 반응을 도입하여 우레탄기의 N-H결합에서의 1500 ~ 1600 nm 파장대의 흡수를 제거하여 광 전송 손실을 최소화시킬 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

자외선 경화성 광섬유 클래딩용 수지 조성물{UV-CURABLE RESIN COMPOSITION FOR CLADDING LAYER OF OPTICAL FIBER}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 유리 또는 플라스틱 광섬유 클래딩용 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로 에스테르 반응에 의해 제조된 광중합형 아크릴레이트 올리고머를 사용하여 제조되며 광경화성 광섬유 제조시 클래딩층에 사용되기 위한, 1.35 내지 1.46 범위의 굴절률을 가지는 수지 조성물에 관한 것이다.
- <2> 최근 자외선 경화형 수지를 이용한 코팅 방법은 열경화형 수지를 이용하는 방법에 비해 반응시간이 짧고, 에너지 효율이 높으며, 경화시 높은 온도를 요구하지 않을 뿐 아니라, 장치 및 설비를 간소화할 수 있는 등 생산성 측면에서 많은 장점을 가지고 있어, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- <3> 광섬유는 그 응용에 따라 약간의 차이가 있지만, 일반적으로 고투과율을 갖는 코어(core)부와 상기 코어부 보다 낮은 굴절률을 갖는 클래딩(cladding)부로 이루어지며, 빛을 전송시킨다. 옥내용 광섬유 및 단거리용 특수 광섬유에 있어서, 디자인이 특수한 경우, 예를 들면 코어부의 직경이 두꺼운 경우에 섬유의 유연성이나 기작의 용이성을 위하여 상기 클래딩부를 유리가 아닌 고분자로 대체하는 기술이 수행되고 있으며, 또한 클래

딩층의 외측으로 제2클래딩층을 형성하는 기술도 개발되고 있다. 이때 빛의 바람직한 전송을 위하여, 상기 클래딩층 보다 굴절률이 더 낮은 제2클래딩층을 형성하기 위한 고분자가 요구된다.

<4> 미국특허 제4,558,082호 및 제4,663,185호에는 실리콘 아크릴레이트 고분자 수지가 개시되어 있으며, 미국특허 제4,469,724호에는 광 경화형 사슬(chain) 내에 고리(ring) 구조를 포함시킴으로써 모듈러스(modulus)를 향상시킨 시스(cis) 또는 트랜스(trans) 불소화 아크릴레이트 및 열경화형 시스 또는 트랜스 불소화 에폭시의 기술을 언급하고 있다. 미국특허 제4,508,916호에는 광경화형 과불소화된(perfluorinated) 아크릴레이트 수지가 개시되어 있고, 미국특허 제4,617,350호는 광섬유를 포함한 광학 용도로 사용될 수 있는 굴절률이 1.37 ~ 1.48의 범위인 열가소성 수지를 제안하고 있다.

<5> 이러한 종래의 열가소성 수지를 이용한 코팅 방식의 경우, UV 경화 방식에 비해 경화 시간이 장시간 소요되므로 생산성이 저하되고, 고온 경화에 따라 내부 광섬유(inner fiber)에 열적 쇼크(thermal shock)로 인한 손실이 발생하는 문제점이 있다.

<6> 이에 본 발명자들은 광학용 코팅 재료로 사용될 수 있는 다양한 굴절률 구배를 갖는 재료의 합성에 관한 기술을 개발하기 위해 지속적으로 노력한 결과, 광 전송 손실이 적은 광섬유용 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7> 이에 따라, 본 발명의 목적은 에스테르 반응을 이용하여 제조된 예비 중합체 말단에 (메타)아크릴레이트를 도입하여 수득된 광중합형 아크릴레이트 올리고머를 이용하여

제조되며, 요구되는 굴절률 범위의 제어가 가능하고 경화 수축에 의한 응력이 적으며 광섬유 인출 공정의 다이스 코팅(dice coating) 방식에 적용 할 수 있는, 유리 또는 플라스틱 광섬유 클래딩용 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<8> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 (A) 폴리올 공중합체, 산 무수물, 아크릴레이트 알코올, 축중합 촉매 및 중합금지제를 포함하는 조성물로부터 제조된 광중합형 아크릴레이트 올리고머, (B) 광중합형 모노머, (C) 광 개시제, 및 (D) 레벨링제·소포제를 포함하며, 굴절률이 1.35 ~ 1.47 범위를 가지는 유리 또는 플라스틱 광섬유 클래딩용 수지 조성물을 제공한다.

<9> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<10> (A) 광중합형 아크릴레이트 올리고머(polymerizable acrylate oligomer)

<11> 본 발명에 사용되는 광중합형 아크릴레이트 올리고머(A)는 (i) 폴리올 공중합체, (ii) 산 무수물, (iii) 아크릴레이트 알코올, (iv) 축중합촉매 및 (v) 중합금지제를 포함하는 조성물로부터 합성될 수 있다.

<12> 상기 광중합형 아크릴레이트 올리고머(A)를 구성하는 성분들은 다음과 같다.

<13> (i) 폴리올 공중합체

<14> 폴리올 공중합체(i)는 분자량이 50 내지 10,000이며, 수지 조성물의 굴절률 요구에 따라 ① 불소계, ② 폴리디메틸실록산(PDMS)계 또는 ③ 탄화수소계 폴리올 공중합체가

사용될 수 있다. 구체적으로, 수지 조성물의 굴절률이 1.35~1.42의 범위로 요구되는 경우에는 불소계 폴리올 공중합체를, 1.42~1.46의 범위로 요구되는 경우에는 폴리디메틸실록산계가 사용될 수 있으며, 작업 점도 등을 제어하기 위해 탄화수소계 공중합체가 함께 사용되는 것이 바람직하다.

<15> ① 불소계 폴리올 공중합체

<16> 불소계 폴리올 공중합체는 반복단위로서, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 또는 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 를 포함한다.

상기 불소계 폴리올 공중합체의 바람직한 예로는 1H,1H,9H-헥사데카플루오로노난올(1H,1H,9H-hexadecafluorononanol), 헥사플루오로-2-메틸이소프로판올(hexafluoro-2-methylisopropanol), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol), 헥사플루오로-2-(p-톨일)이소프로판올(hexafluoro-2-(p-tolyl)isopropanol), 4,5,5,6,6,6-헥사플루오로-4-(트리메틸)-1-헥산올(4,5,5,6,6,6-hexafluoro-4-(trimethyl)-1-hexanol), 4,5,5,6,6,6-헥사플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-헥센-1-올(4,5,5,6,6,6-hexafluoro-4-(trifluoromethyl)-2-hexene-1-ol), 3,3,4,4,5,5,6,6-옥타플루오로-1,6-헥산디올(3,3,4,4,5,5,6,6-Octafluoro-1,6-hexanediol), 1H,1H,5H-옥타플루오로-1-펜탄올(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentanol), 1H,1H-펜타데카플루오로-1-옥탄올(1H,1H-pentadecafluoro-1-octanol), 2,3,4,5,6-펜타플루오로벤질 알코올(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl alcohol), 펜타플루오로부탄올-2(pentafluorobutanol-2), 4,4,5,5,5-펜타플루오로펜탄올(4,4,5,5,5-pentafluoropentanol), 펜타플루오로프로피온알데하이드 하이드레이트(pentafluoropropionaldehyde hydrate) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되며, 이의 상업적으로 수득가능한 것으로는 Z-dol(Aoziment사), Fluorink

D10(Aoziment사), Fluorink T10(Aoziment사), Fluorink E10(Aosimont사), Fluorink F10(Ausimont사), Zonyl TA-L(Dupont사), Zonyl TA-N(Dupont사) 등이 있다.

- <17> ② 폴리디메틸실록산(PDMS)계 폴리올 공중합체
- <18> PDMS계 폴리올 공중합체는 반복 단위로서, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 를 포함한다.
- <19> 상기 실록산계 폴리올 공중합체의 바람직한 예로는 1,3-비스(하이드로부틸)테트라메틸디실록산(1,3-Bis(hydrobuthyl)tetramethyldisiloxane), 1,4-비스(하이드록시프로필)테트라메틸디실록산(1,4-Bis(hydroprophryl)tetramethyldisiloxane), 디페닐실란디올(diphenylsilanediol) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되며, 이의 상업적으로 수득가능한 것으로는 Hsi 2311(Tego Chem사), Hsi 2111(Tego Chem사) 등이 있다.

- <20> ③ 탄화수소계 폴리올 공중합체

- <21> 탄화수소계 폴리올 공중합체는 상기 불소계 또는 PDMS계 폴리올 공중합체의 용력 및 내화학성을 보강하고, 작업 점도를 조절하기 위해 사용될 수 있다.
- <22> 탄화수소계 폴리올 공중합체는 반복 단위로서, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 를 포함한다. 상기 탄화수소계 폴리올 공중합체의 바람직한 예로는 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol), 폴리에테르 폴리올(polyether polyol), 폴리카보네이트 폴리올(polycarbonate polyol), 폴리카프로락톤 폴리올(polycaprolactone polyol), 링 개환 테트라하이드로퓨란 프로필렌옥사이드 공중합체(tetrahydrofuran propyleneoxide ring opening copolymer) 등이 있으며, 이중에서 폴리에스테르 폴리올 또는 링 개환 테트라하이드로퓨란 프로필렌옥사이드 공중합체가 바람직하다.

<23> 상기 탄화수소계 폴리올 공중합체는 선택적으로 모노 또는 디올 화합물과 함께 혼합하여 사용될 수 있으며, 이때 모노 또는 디올 화합물은 상기 폴리올 공중합체의 함량을 기준으로 약 5 내지 30 중량부의 범위로 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 모노 또는 디올 화합물은 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 프로필렌 글리콜(propylene glycol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,5-펜탄디올(1,5-pentanediol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol), 1,4-시클로헥산 디메탄올(1,4-cyclohexane dimethanol), 비스페놀-A(bisphenol-A), 비스페놀-F(bisphenol-F) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종이다.

<24> 상기 폴리올 공중합체(i)는 상기 광중합형 아크릴레이트 올리고머(A)의 5 내지 90 중량부의 함량으로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 50 내지 80 중량부의 함량으로 포함된다.

<25> (ii) 산 무수물

<26> 상기 산 무수물(ii)의 바람직한 예로는 (+)-디아세틸-L-타르타르산 무수물((+)-diacetyl-L-tartaric anhydride), (2-노넨-1-일)숙신산 무수물((2-nonen-1-yl)succinic anhydride), 아세트산 무수물-d₆((acetic anhydride)-d₆), 1,2,4-벤젠트리카복실산 무수물(1, 2, 4-benzenetricarboxylic anhydride), (R)-(+)-2-아세톡시숙신산 무수물((R)-(+)-2-acetoxysuccinic anhydride), (S)-(+)-2-아세톡시숙신산 무수물((S)-(+)-2-acetoxysuccinic anhydride), (S)-(-)-1,2,3,4-테트라하이드로-2,3-이소퀴놀린디카르복실산 무수물((S)-(-)-1, 2, 3, 4-tetrahydro-2, 3-isoquinolinedicarboxylic anhydride), 1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물(1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride), 1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물

(1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride), 1,3-시클로헥탄디카르복실산 무수물(1,3-cyclopentanedicarboxylic anhydride), 1-시클로펜탄-1,2-디카르복실산 무수물(1-cyclopentane-1,2-dicarboxylic anhydride), 1-프로판포스폰산 시클릭 무수물(1-propanephosphonic acid cyclic anhydride), 2,2-디메틸숙신산 무수물(2,2-dimethylsuccinic anhydride), 2,4,6,-트리메틸벤조산 무수물(2,4,6,-trimethylbenzoic anhydride), 2,6-디페닐-4-피리닌카르복실산 무수물(2,6-diphenyl-4-pyridinecarboxylic anhydride), 2-(1-옥타데세닐)숙신산 무수물(2-(1-octadecenyl)succinic anhydride), 2-에틸부틸산 무수물(2-ethylbutyric anhydride), 2-옥타데실숙신산 무수물(2-octadecylsuccinic anhydride), 2-브로모-5-노르보넨-2,3-디카르복실산 무수물(2-bromo-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride), 2-에틸-3-프로필아크릴산 무수물(2-ethyl-3-propylacrylic anhydride), 테트라클로로 무수물(tetrachloro anhydride), 테트라브로모 무수물(tetrabromoanhydride), 엔드메틸테트라하이드로 무수물(endmethyltetrahydro anhydride), 테트라하이드로 무수물(tetrahydro anhydride), 헥사하이드로 무수물(hexahydro anhydride), 2,3,4,5,6-펜타플루오로벤조산 무수물(2,3,4,5,6-pentafluorobenzoic anhydride) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 산 무수물(ii)은 상기 올리고머(A)의 10 내지 45 중량부의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

<27> (iii) 아크릴레이트 알코올

<28> 상기 아크릴레이트 알코올(iii)은 하나 이상의 (메타)아크릴레이트와 히드록시기를 포함하며, 이의 바람직한 예로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트(2-hydroxyethyl(meth)acrylate), 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트

(2-hydroxypropyl(meth)acrylate), 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트
 (2-hydroxybutyl(meth)acrylate), 2-히드록시에틸아크릴레이트
 (2-hydroxyethylacrylate), 2-히드록시프로필아크릴레이트(2-hydroxypropylacrylate),
 2-히드록시-3-페닐옥시프로필(메타)아크릴레이트
 (2-hydroxy-3-phenyloxypropyl(meth)acrylate), 4-히드록시부틸아크릴레이트
 (4-hydroxybutylacrylate), 네오펜틸글리코모노(메타)아크릴레이트
 (neopentylglycomono(meth)acrylate), 4-히드록시시클로헥실(메타)아크릴레이트
 (4-hydroxycyclohexyl(meth)acrylate), 1,6-헥산디올모노(메타)아크릴레이트
 (1,6-hexanediolmono(meth)acrylate), 펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트
 (pentaerythritolpenta(meth)acrylate), 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트
 (dipentaerythritolpenta(meth)acrylate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택
 된다. 상기 (메타)아크릴레이트 알코올(iii)은 상기 올리고머(A)의 5 내지 50 중량부의
 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

<29> (iv) 축중합 촉매

<30> 본 발명에서 사용되는 축중합 촉매(iv)는 축합 반응중에 소량 첨가되는 촉매로서,
 이의 바람직한 예로는 트리에틸아민(Triethylamine; TEA), 디메틸아닐린, N,N-디메틸아
 닐린, 디메틸포스핀, 코발트아세틸 아세테이트, 나프텐산 바륨, 나프텐산 칼슘, 나프텐
 산 코발트 및 나프텐산 망간 중에서 선택된 1종 이상이며, 이의 상업적으로 수득가능한
 예로는, Fascat#4100, Fascat#4200 등이 있다. 상기 축중합 촉매(iv)는 상기 올리고머
 (A)의 0.5 내지 2.0 중량부의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

- <31> 상기 축중합 촉매(iv)는 반응 후 잔존 촉매가 불순물로 작용되어 광섬유에 클래딩 적용시 분산(scattering)에 의한 광 손실을 유발시킬 수 있으므로, 가능한한 소량으로 첨가되는 것이 바람직하다. 특히 산 무수물(ii)의 링 개환(ring opening) 또는 산 반응이 저온에서 수행되거나 또는 반응물의 반응 에너지가 낮은 경우에는 극히 소량으로 사용될 수 있다.
- <32> (v) 중합금지제
- <33> 상기 중합금지제(v)의 바람직한 예로는 하이드로퀴논(Hydroquinone), 하이드로퀴논 모노메틸에테르(Hydroquinonmonomethylether), 파라-벤조퀴논(Para-benzoquinone), 페노티아진(Phenotiazine) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 1종 이상이며, 상기 광중합형 아크릴레이트 올리고머(A)의 0.01 내지 1 중량부의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.
- <34> 본 발명에 사용되는 상기 광중합형 아크릴레이트 올리고머(A)는 광섬유 클래딩용 수지 조성물의 40 내지 95 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 40 중량부 미만인 경우에는 수지 조성물의 경화 수축률이 증가하여 광섬유 제조시 층간에 마이크로 벤딩이 발생하여 광 손실이 증가하고, 점도가 낮아 다이스(dice) 코팅시 적용이 어려워지며, 95 중량부를 초과하는 경우에는 첨가제 등 다른 성분들의 함량이 5 중량부 미만인 되어 작업성에 문제가 있다.
- <35> 상기 광중합형 아크릴레이트 올리고머(A)는 각각의 성분들로부터 다음과 같이 합성될 수 있다:
- <36> 폴리올 공중합체(i)와 선택적으로 디올 화합물, 및 중합금지제(v)를 반응기에 넣고 40 내지 65 °C의 온도로 유지시킨 후, 여기에 산 무수물(ii)을 가하여 200 내지 300

rpm으로 교반하면서 촉매를 첨가한다. 이때 반응기의 온도는 상기 산 무수물(ii)의 녹는점이나 반응 온도에 따라 달라질 수 있으나, 바람직하게는 70~150℃의 범위로 유지한다. 이는 연속되는 아크릴레이트 알코올의 캡핑(capping) 반응에 있어서, 아크릴레이트의 이중결합의 중합 반응은 고온에서 일어나기 쉽기 때문이다.

<37> 무수산의 링 개환 반응의 경우 IR 상에 1700~1800 cm⁻¹ 사이의 두 개의 피크(peak)가 소멸되는 것을 확인할 수 있으며, 무수산이 아닌 산 축합 반응의 경우에는 일반적으로 산가를 측정하여 그 값이 반응 폴리올의 당량 만큼 줄어들었을 때가 반응의 종료 시점이다. 상기 반응 종료 후 반응기에 아크릴레이트 알코올(iii)을 가하고, 1차 반응 온도와 유사한 온도를 유지하면서 산가를 측정하고, 산가가 소멸되면 반응을 종료시키고 광중합형 아크릴레이트 올리고머(A)를 수득한다.

<38> (B) 광중합형 모노머

<39> 본 발명에서 사용되는 광중합형 모노머(B)는 분자 구조내에 하나 이상의 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 또는 비닐기를 갖는다. 상기 모노머(B)는 고분자 구조를 갖는 상기 올리고머(A)와의 작업 점도를 맞추기 위하여 저분자량의 모노머가 바람직하며, 이도 역시 상기 올리고머(A)와 마찬가지로 수지 조성물의 굴절률을 고려하여 불소계 또는 탄화수소계 모노머가 사용될 수 있다.

<40> 탄화수소계 광중합형 모노머로는, 페녹시에틸아크릴레이트(phenoxyethylacrylate), 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트(phoxydiethyleneglycolacrylate), 페녹시테트라에틸렌글리콜아크릴레이트(phenoxytetraethyleneglycolacrylate), 페

녹시헥사에틸렌글리콜아크릴레이트(phenoxyhexaethyleneglycolacrylate), 이소보닐아크릴레이트(isobornylacrylate: IBOA), 이소보닐메타아크릴레이트(isobornylmethacrylate), N-비닐피롤리돈(N-vinylpyrrolidone: N-VP), 비스페놀 에톡실레이트 디아크릴레이트(bisphenol ethoxylate diacrylate), 에톡실레이트 페놀 모노아크릴레이트(ethoxylate phenol monoacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 200 디아크릴레이트(polyethylene glycol 200 diacrylate), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(tripropylene glycol diacrylate), 트리에틸프로판 트리아크릴레이트(trimethylopropane triacrylate: TMPTA), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethyleneglycol diacrylate), 에틸렌옥사이드 부가형 트리에틸프로판트리아크릴레이트(ethyleneoxide added triethylolpropanetriacrylate: Eo-TMPTA), 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(pentaerythritol tetraacrylate: PETA), 1,4-부탄디올 디아크릴레이트(1,4-butandiol diacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexandiol diacrylate), 에톡실화 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate), 2-페녹시에틸 아크릴레이트(2-phenoxyethyl acrylate) 및 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트(ethoxylated bisphenol A diacrylate) 중에서 선택된 1종 이상이 바람직하게 사용될 수 있다. 이의 상업적으로 수득가능한 예로는, Lightster FM-108(제조원: 공영사) 또는 Lightster M-3F(제조원: 공영사)가 있다.

<41> 불소계 광중합형 모노머로는, 펜타플루오로벤질 아크릴레이트(pentafluorobenzyl acrylate), 1H,1H-펜타플루오로프로필(메타)아크릴레이트2-퍼플루오로데실)에틸 아크릴레이트(1H,1H-pentafluoropropyl(meth)acrylate2-(perfluorodecyl)ethyl acrylate), 3-(퍼플루오로헥실)-2-히드록시프로필 아크릴레이트(3-(perfluorohexyl)-2-hydroxypropyl

acrylate), 2-(퍼플루오로-3-메틸부틸)에틸 아크릴레이트
 (2-(perfluoro-3-methylbutyl)ethyl acrylate), 3-(퍼플루오로-3-메틸부틸)-2-히드록시
 프로필 메타크릴레이트(3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl methacrylate),
 2-(퍼플루오로-9-메틸데실)에틸 메타크릴레이트(2-(perfluoro-9-methyldecyl)ethyl
 methacrylate), 3-(퍼플루오로-8-메틸데실)-2-히드록시프로필 메타크릴레이트
 (3-(perfluoro-8-methyldecyl)-2-hydroxypropyl methacrylate) 및 2-(퍼플루오로-5-메틸
 헥실)에틸 (메타)크릴레이트(2-(perfluoro-5-methylhexyl)ethyl(meth)acrylate) 중에서
 선택된 1종 이상이 바람직하게 사용될 수 있다.

<42> 상기 광중합형 모노머(B)는 광섬유 클래딩용 수지 조성물의 5 내지 60 중량부의 범
 위로 사용되는 것이 바람직하다. 5 중량부 미만일 경우에는 예비 중합체의 느린 경화
 속도로 인해 내화학적, 내수성 등의 물리적 성질을 보장해 주기 어렵고, 60 중량부를 초
 과하는 경우에는 점도가 지나치게 낮아지고 지나치게 높은 경화 수축률로 인해 마이크로
 벤딩(micro-bending)에 의한 광 손실의 문제점이 있다.

<43> (C) 광 개시제

<44> 본 발명에 사용되는 광 개시제(C)는 연신 공정에 적용할 경우 100 m/min 이상의 라
 인 속도를 유지할 수 있는 경화 속도를 갖추어야 한다. 상기 광 개시제(C)는 자외선 에
 너지를 받아 자유 라디칼을 형성하여 수지 내의 이중 결합을 공격하여 중합을 유도한다.
 이의 바람직한 예로는, 상업적으로 수득가능한 Irgacure#184, Irgacure#907,
 Irgacure#500, Irgacure#651(이상 제조원: 시바게이지(CibaGeige)), Darocure#1173,
 Darocure#116(이상 제조원: 머크(Merck)), CGI#1800 및 CGI#1700(이상 제조원: 시바게이

지)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 상기 광 개시제(C)는 광섬유 클래딩용 수지 조성물의 0.5 내지 20 중량부의 함량으로 첨가되는 것이 바람직하다.

<45> (D) 레벨링제·소포제

<46> 본 발명에서 사용되는 레벨링제·소포제(D)는 실리콘 타입 또는 불소 타입의 첨가제가 모두 사용될 수 있으나, 불소 타입의 첨가제는 실리콘 타입의 첨가제에 비해 자체 응력표면장력이 낮기 때문에 기포 발생량이 많고 일단 생성된 기포는 제거가 어려우므로, 실리콘 타입의 레벨링제·소포제가 더욱 바람직하다. 상기 첨가제는 분자내에 포함된 아크릴레이트 또는 비닐기로 인해 경화 반응에 참여하거나, 또는 비반응성으로서 수지의 표면에 부상함으로써 그 효과를 발휘하는 것이 있다. 이들은 특히 광섬유 클래딩용 수지 조성물의 표면 미끄럼 특성을 부여하는데 매우 효과적이며, 각각 전체 수지 조성물의 0.1 내지 5 중량부의 범위로 사용되는 것이 바람직하다.

<47> 상기 레벨링제·소포제의 바람직한 예로는, 상업적으로 수득가능한 BYK#371, BYK#353, BYK#356, BYK#359, BYK#361, BYK#067, BYK#141(이상 제조원: BYK-Chemie), Tego Rad#2200, Tego Rad#2500, Tego Glide#410, Tego Glide#435 및 Tego Glide#453(이상 제조원: Tego Chemie) 중에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

<48> 또한, 본 발명의 수지 조성물은 형성된 필름이 산화로 인해 부식되어 물성이 저하되는 것을 방지하기 위해 산화방지제를 더 포함할 수 있다. 상기 산화방지제는 통상적으로 페놀계 첨가제가 주로 사용되며, 이의 바람직한 예로는, 상업적으로 수득가능한

Irganox

1010(테트라키스[메틸렌(3,5-디-터르-부틸-4-히드록시하이드로시나메이트)]메탄
(tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)]methane),

Irganox1035(티오디에틸렌

비스(3,5-디-터르-부틸-4-히드록시하이드로시나메이트)(thiodiethylene

bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate))), Irganox1076(옥타데실3,5-디-터르-
부틸-4-히드록시하이드로시나메이트(octadecyl

3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)) (이상 제조원: 시바게이지(Cibageigy))

및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 산화방지제는 수지조성물의
0.1 내지 5 중량부의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

<49> 본 발명의 유리 또는 플라스틱 광섬유 클래딩용 수지를 제조하는 방법은 다음과 같다:

<50> 광중합형 아크릴레이트 올리고머(A), 광중합형 모노머(B), 광 개시제(C) 및 레벨링
제·소포제(D)와 산화방지제를 반응기에 부가하고, 15 내지 50℃의 온도, 60% 이하의 습
도에서 분산 임펠라를 사용하여 500~1,000 rpm의 균일한 속도로 교반하면서
반응시킨다. 반응 온도가 15℃ 미만일 경우에는 올리고머(A)의 점도가 상승하여 공정상
의 문제점이 발생하고, 온도가 50℃를 초과할 경우에는 광 개시제(C)가 라디칼을 형성하
여 경화반응을 일으켜 좋지 않다. 또한 교반시의 습도가 60%를 초과할 경우에는 수득된
수지가 연속된 코팅 공정중에 기포를 발생시키고, 미반응 물질이 공기 중의 수분과 반
응하여 부반응이 발생하는 문제점을 갖는다. 또한 교반 속도가 500 rpm 미만이면 배합

이 잘 이루어지지 않고, 1000 rpm을 초과하는 경우에는 교반 과정에서 열이 발생하여 반응개시제가 파괴되는 문제점이 있다.

<51> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<52> 실시예

<53> 광중합형 아크릴레이트 올리고머의 제조

<54> 제조 1

<55> 1L 플라스크에 불소계 폴리올공중합체인 Z-돌(Z-dol)(제조원: Aoziment사) 375 g과 헥사 수소화된 프탈산 무수물(H-HPA; Hexa hydrogenated phthalic anhydride)(제조원: DIXIE, 미국) 72 g을 첨가하고 혼합한 후, 반응기의 온도를 85℃로 증가시키면서 여기에 TEA(Triethylamine)(제조원: 동남합성) 3 g을 조금씩 나누어 첨가하였다. 이때 산 무수물인 H-HPA의 링 개환 및 알코올과의 반응은 IR 상에 1700~1800 cm⁻¹ 범위에서의 피크의 소멸 여부로 확인할 수 있다. 즉, IR 상의 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시킨 후, 여기에 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA)(제조원: 이스트만(eastman)) 1.2 g과 2-하이드록시에틸아크릴레이트(2-HEA)(제조원: 니폰 쇼쿠바이(Nippon Shokubai)) 50 g을 첨가하였다. 온도를 85℃로 유지하면서 반응 후 산가를 측정하고, 산가가 소멸되면 반응을 종료시키고, 광중합형 아크릴레이트 올리고머를 제조하였다.

<56> 제조 2

<57> 1L 플라스크에 불소계 폴리올공중합체인 D10(제조원: Aoziment사) 332 g 및 H-HPA 98 g을 혼합한 후, TEA 3 g을 첨가하면서 실시예 1과 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA) 1.2g, 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트(2-HEA) 68 g을 첨가하고 제조 1과 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였다.

<58> 제조 3

<59> 1L 플라스크에 불소계 폴리올공중합체인 T10(제조원: Aoziment사) 381 g 및 H-HPA 49 g을 혼합한 후, TEA 3 g을 첨가하면서 실시예 1과 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA) 1.2g, 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트(2-HEA) 68 g을 첨가하고 제조 1과 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였다.

<60> 제조 4

<61> 1L 플라스크에 Z-dol(제조원: Aoziment사) 372.1 g 및 TMA(Trimellitic anhydride) 37.07 g을 혼합한 후, TEA 3 g을 첨가하면서 실시예 1과 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA) 1.2g, 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트(2-HEA) 86.33 g을 첨가하고 제조 1과 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였다.

<62> 제조 5

<63> 1L 플라스크에 D10(제조원: Aoziment사) 347.15 g과 프탈산 무수물(phthalic anhydride) 79.12 g을 첨가하고 혼합한 후, 반응기의 온도를 70℃로 증가시키면서 여기

에 TEA(Triethylamine) 3 g을 조금씩 나누어 첨가하였다. 여기에 하이드로퀴논모노메틸 에테르(HQMMA)(제조원: 이스트만(eastman)) 1.2 g과 2-하이드록시에틸아크릴레이트 (2-HEA)(제조원: 니폰 가야쿠(Nippon KAYAKU) 86.33 g을 첨가한 후 온도를 85℃로 유지 하면서 반응시켜, 광중합형 아크릴레이트 올리고머를 제조하였다.

<64> 제조 6

<65> 1L 플라스크에 D10(제조원: Aoziment사) 366.02 g 및 말레익산 무수물(Maleic anhydride) 56.36 g을 혼합한 후, TEA 3 g을 첨가하면서 제조 5와 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMMA) 1.2g, 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트 (2-HEA) 75.12 g을 첨가하고 제조 5와 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였다.

<66> 제조 7

<67> 1L 플라스크에 Hsi 2111(제조원: Tego Chem사) 242.6 g, 폴리THF(polyTHF) 75.09 g 및 말레산 무수물(Maleic anhydride) 77.08 g을 혼합한 후, TEA 3.g을 첨가하면서 제조 5와 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMMA) 1.2g, 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트(2-HEA) 102.74 g을 첨가하고 제조 5와 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였다.

<68> 제조 8

<69> 1L 플라스크에 D10(제조원: Aoziment사) 288.00 g, 폴리THF 61.71 g 및 말레산 무수물 63.35 g을 혼합한 후, TEA 3 g을 첨가하면서 제조 5와 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMMMA) 1.2g, 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트(2-HEA) 84.44 g을 첨가하고 제조 5와 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였다.

<70> 제조 9

<71> 1L 플라스크에 D10 (제조원: Aoziment사) 300.00g, PolyTHF 43.00 g 및 숙신산 무수물(Succinic anhydride) 66.35g을 혼합한 후, TEA 3 g을 첨가하면서 제조 5와 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMMMA) 1.2g, 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트(2-HEA) 88.08 g을 첨가하고 제조 5와 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였다.

<72> 상기 제조 1 내지 9에서 수득된 올리고머를 정제하기 위하여, 10% 염산용액 및 10% 황산용액으로 세척한 후 증류수로 두 번 수세하였다.

<73> 광섬유 클래딩용 수지 조성물의 제조

<74> 실시예 1

<75> 상기 제조 1에서 제조한 올리고머 86 중량부, Light Ester FM-108(제조원: 공영사) 10 중량부, Irgacure#184(제조원: 시바가이기(CibaGeige)) 2.5 중량부, Byk 375(제조원: BYK-Chemie) 0.5 중량부 및 Irganox 1010(제조원: 시바가이기) 1 중량부를 혼합하여 광섬유 클래딩용 수지 조성물을 제조하였다.

<76> 실시예 2 내지 9

<77> 올리고머로서, 각각 제조 2 내지 9에서 수득된 것을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 광섬유 클래딩용 수지 조성물을 각각 제조하였다.

<78> 실시예 10

<79> 광중합형 모노머(B) 성분으로서 Light Ester FM-108 대신에 Light Ester HDDA(제조사: 공영사)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 광섬유 클래딩용 수지 조성물을 제조하였다.

<80> 실시예 11 내지 18

<81> 광중합형 모노머(B) 성분으로서 Light Ester FM-108 대신에 Light Ester HDDA(제조사: 공영사)를 사용한 것을 제외하고는, 각각 실시예 2 내지 9와 동일한 방법에 의해 광섬유 클래딩용 수지 조성물을 제조하였다.

<82> 시험예 1: 물리적 특성 테스트

<83> 실시예 1-9 및 실시예 10-18 에서 각각 수득된 수지 조성물들의 물리적 특성 및 광학적 특성을 하기와 같이 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<84>

【표 1】

구분		점도 (25℃, cps)	경화광량 (mJ/cm ²)	굴절률 (25℃)	N.A. 계산치	광투과율 (850-1100nm)
실 시 예	1	2500	400	1.370	0.505	>90%
	2	2200	400	1.380	0.447	>90%
	3	3000	400	1.390	0.447	>90%
	4	2800	300	1.400	0.414	>90%
	5	2600	400	1.405	0.397	>90%
	6	2750	400	1.405	0.397	>90%
	7	1500	500	1.430	0.294	<65%
	8	3300	250	1.410	0.379	>80%
	9	3150	250	1.415	0.360	>80%
	10	2200	350	1.375	0.491	>90%
	11	1800	350	1.390	0.447	>90%
	12	2700	350	1.405	0.397	>90%
	13	2500	300	1.410	0.379	>90%
	14	2450	350	1.415	0.360	>90%
	15	2350	350	1.415	0.360	>90%
	16	1200	450	1.440	0.215	<95%
	17	2950	200	1.420	0.340	>80%
	18	3700	200	1.425	0.318	>80%

<85> <측정 조건>

<86> ① 점도: 브룩필드 점도계(Brookfield Viscometer DVII+/Spindle No. 41)를 사용하여 상온에서 측정한다.

<87> ② 경화 광량: UV 포물레이션(formulation)이 경화되기 시작하는 점의 광량을 광량 측정기(제조원: BYK Gardener)를 이용하여 측정한다.

<88> ③ 굴절률: 아베(Abbe) 굴절계를 이용하여 25℃에서 측정한다.

<89> ④ N.A.계산치 = $[\text{코어부의 굴절률}(n_{\text{core}}) - \text{클래딩부의 굴절률}(n_{\text{clad}})]^{1/2}$

<90> ⑤ 광투과율(%): UV Visible - Near IR (Sinco사 제조)

<91> 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 18에서 수득된 수지 조성물들은 모두 1.35 이상 1.45 이하의 범위내에서 다양한 굴절률을 나타내고 있으며, 광중합형 아크릴레이트 올리고머 성분(A)의 조성을 달리함에 따라 원하는 굴절률을 가지는 광섬유 클래딩용 수지 조성물을 수득할 수 있다. 또한, 850 내지 1100nm 범위의 적외선 영역에서 광투과율이 80~95% 이상을 나타내므로, 광전송 손실율도 적음을 알 수 있다. 실시예 7의 경우에는, 다른 수지 조성물에 비해 점도가 낮고, 불소계 광중합형 모노머 성분(B)과 실리콘계 아크릴레이트 올리고머 성분(A) 사이에 상용 문제가 다소 발생하였으나, 이는 불소계가 아닌 희석된 모노머를 사용함으로써 해결할 수 있었으며, 본 발명에 따른 수지 조성물은 대체적으로 상온에서 드로잉(drawing)이 가능한 점도를 나타낸다. 또한 상기 수지 조성물을 광섬유 클래딩으로 사용시, 이의 굴절률 제어에 따라 N.A(Numerical Aperture) 값을 조절할 수 있으며, N.A. 값을 크게하여 입사각(θ)을 극대화시킬 수 있음을 N.A. 계산치를 통해 알 수 있다.

【발명의 효과】

<92> 본 발명에 따라, 에스테르 반응을 이용하여 예비 중합체를 제조하고 그 말단에 (메타)아크릴레이트를 도입하여 수득된 광중합형 아크릴레이트 올리고머를 사용하여 제조된 본 발명의 광섬유 클래딩용 수지 조성물은, 점도 증가 폭이 적으며 수지 제조시 희석제의 사용을 절감시킬 수 있고, UV 경화시 경화 수축에 의한 응력을 없애고 다이스 코팅(dice coating)에 적용시킬 수 있으며, 광 전송 손실을 최소화시킬 수 있다.

<93> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

(A) 폴리올 공중합체(i) 5 - 90 중량부, 산 무수물(ii) 20 - 40 중량부, 아크릴레이트 알코올(iii) 5 - 50 중량부, 축중합 촉매(iv) 0.01 - 1 중량부 및 중합금지제(v) 0.01 - 1 중량부를 포함하는 조성물로부터 제조된 광중합형 아크릴레이트 올리고머 40 내지 95 중량부, (B) 광중합형 모노머 5 내지 60 중량부, (C) 광 개시제 0.5 내지 20 중량부, 및 (D) 레벨링제·소포제 0.1 내지 5 중량부를 포함하는, 유리 또는 플라스틱 광섬유 클래딩 용 수지 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

폴리올 공중합체(i)가 분자량이 50 내지 10,000이고, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 또는 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 의 반복단위를 포함하는 불소계 폴리올 공중합체, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 의 반복단위를 포함하는 폴리디메틸실록산(PDMS)계 폴리올 공중합체, 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 의 반복단위를 포함하는 탄화수소계 폴리올 공중합체임을 특징으로 하는 수지 조성물.

【청구항 3】

제2항에 있어서,

불소계 폴리올 공중합체가 1H, 1H, 9H-헥사데카플루오로노난올, 헥사플루오로-2-메틸이소프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올, 헥사플루오로-2-(p-톨일)이소프로판올, 4,5,5,6,6,6-헥사플루오로-4-(트리메틸)-1-헥산올, 4,5,5,6,6,6-헥사플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-헥센-1-올, 3,3,4,4,5,5,6,6-옥

타플루오로-1-,6-헥산디올, 1H,1H,5H-옥타플루오로-1-펜탄올, 1H,1H-펜타데카플루오로-1-옥탄올, 2,3,4,5,6-펜타플루오로벤질 알코올, 펜타플루오로부탄올-2, 4,4,5,5,5-펜타플루오로펜탄올, 펜타플루오로프로피온알데하이드 하이드레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 수지 조성물.

【청구항 4】

제2항에 있어서,

폴리디메틸실록산(PDMS)계 폴리올 공중합체가 1,3-비스(하이드로부틸)테트라메틸디실록산, 1,4-비스(하이드록시프로필)테트라메틸디실록산, 디페닐실란디올 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 수지 조성물.

【청구항 5】

제2항에 있어서,

탄화수소계 폴리올 공중합체가 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올 및 링 개환 테트라하이드로퓨란 프로필렌옥사이드 공중합체 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 수지 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

산 무수물(ii)이 (+)-디아세틸-L-타르타르산 무수물, (2-노넨-1-일)숙신산 무수물, 아세트산 무수물-d₆, 1,2,4-벤젠트리카복실산 무수물, (R)-(+)-2-아세톡시숙신산 무

수물, (S)-(+)-2-아세톡시숙신산 무수물, (S)-(-)-1,2,3,4-테트라하이드로-2,3-이소퀴놀린디카르복실산 무수물, 1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물, 1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물, 1,3-시클로펜탄디카르복실산 무수물, 1-시클로펜탄-1,2-디카르복실산 무수물, 1-프로판포스폰산 시클릭 무수물, 2,2-디메틸숙신산 무수물, 2,4,6,-트리메틸벤조산 무수물, 2,6-디페닐-4-피리딘카르복실산 무수물, 2-(1-옥타데세닐)숙신산 무수물, 2-에틸부틸산 무수물, 2-옥타데실숙신산 무수물, 2-브로모-5-노르보넨-2,3-디카르복실산 무수물, 2-에틸-3-프로필아크릴산 무수물, 테트라클로로 무수물, 테트라브로모 무수물, 엔드메틸테트라하이드로 무수물, 테트라하이드로 무수물, 헥사하이드로 무수물, 2,3,4,5,6-펜타플루오로벤조산 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 수지 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

아크릴레이트 알코올(iii)이 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페닐옥시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 네오펜틸글리코모노(메타)아크릴레이트, 4-히드록시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올모노(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 수지 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

축중합 촉매(iv)가 트리에틸아민, 디메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 디메틸포스핀, 코발트아세틸 아세테이트, 나프텐산 바름, 나프텐산 칼슘, 나프텐산 코발트 및 나프텐산 망간 중에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 수지 조성물.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

중합금지제(v)가 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 파라-벤조퀴논, 페노티아진 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 수지 조성물.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

광중합형 모노머(B)가 불소계 또는 탄화수소계 모노머이며,

상기 불소계 광중합형 모노머가 펜타플루오로벤질 아크릴레이트, 1H,1H-펜타플루오로프로필(메타)아크릴레이트-2-퍼플루오로데실)에틸 아크릴레이트, 3-(퍼플루오로헥실)-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-(퍼플루오로-3-메틸부틸)에틸 아크릴레이트, 3-(퍼플루오로-3-메틸부틸)-2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로-9-메틸데실)에틸 메타크릴레이트, 3-(퍼플루오로-8-메틸데실)-2-히드록시프로필 메타크릴레이트 및 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)에틸 (메타)크릴레이트 중에서 선택된 1종 이상이고,

상기 탄화수소계 광중합형 모노머가 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜아크릴레이트,

페녹시헥사에틸렌글리콜아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 이소보닐메타아크릴레이트, N-비닐피롤리돈, 비스페놀 에톡실레이트 디아크릴레이트, 에톡실레이트 페놀 모노아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 200 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸프로판 트리아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가형 트리에틸프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 에톡실화 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 및 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트 중에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 수지 조성물.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

산화방지제를 0.1 내지 5 중량부의 함량으로 더 포함함을 특징으로 하는 수지 조성물.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.